

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-048260

(43)Date of publication of application : 05.04.1980

(51)Int.Cl.

C09D 3/727
C08F255/04
C08L 51/06
// C08J 7/04
(C08F255/04
C08F222/00)

(21)Application number : 53-121438

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.10.1978

(72)Inventor : SHIOMI TEIICHI
SAITO TADAO
NAGANO RIIICHIRO

(54) SURFACE-TREATING AGENT AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface-treating agent capable of improving the adhesivity of coatings to polypropylene formed products, by dissolving in an organic solvent a modified polymer prepared by the graft copolymerization of maleic acid (anhydride) to a specific propylene-ethylene copolymer.

CONSTITUTION: The objective agent can be obtained by dissolving (A) a modified polymer with an intrinsic viscosity ≥ 0.3 , prepared by the graft copolymerization to (a) a propylene-ethylene copolymer having a propylene content of 50W75mol% and a crystallinity of 2W20% determined by the X-ray diffraction technique of (b) 0.5W15wt% of maleic acid (anhydride) in (B) an organic solvent such as toluene, etc. The amount of the component (A) to be dissolved is 10W100kg on the basis of 1m³ of the solvent.

EFFECT: Suitable for spray coating.

USE: Undercoatings for polyolefin formed products and for such products as automobile bumpers consisting of polypropylene and synthetic rubber(s).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-21027

⑤ Int. Cl.⁴C 09 D 3/727
C 08 F 255/04
C 08 L 51/06

識別記号

P G X
M Q F
L L K
1 0 1

庁内整理番号

6516-4J
6681-4J
A-6681-4J

⑭公告 昭和62年(1987)5月11日

/ C 08 J 7/04
(C 08 F 255/04
222:00)

7206-4F

発明の数 3 (全7頁)

⑬発明の名称 表面処理剤およびその製法

⑮特 願 昭53-121438

⑯公 開 昭55-48260

⑰出 願 昭53(1978)10月4日

⑱昭55(1980)4月5日

⑲発 明 者 塩 見 禎 一 大竹市御園一丁目2番5号
⑲発 明 者 齊 藤 忠 雄 大竹市御園一丁目3番3号
⑲発 明 者 長 野 理 一 郎 山口県珂珂郡和木町大字和木520番地
⑲出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳代 理 人 弁理士 山 口 和

審 査 官 柿 沢 紀 世 雄

㉑参考文献 特開 昭49-98484 (JP, A) 特開 昭50-10837 (JP, A)
特開 昭50-102633 (JP, A) 特開 昭51-90378 (JP, A)
特開 昭52-49289 (JP, A) 特開 昭52-80334 (JP, A)
特公 昭52-32654 (JP, B2) 特公 昭54-40112 (JP, B2)
特公 昭55-18251 (JP, B2)

1

㉒特許請求の範囲

1 プロピレン含量が55ないし75モル%であり、
X線回折による結晶化度が2ないし20%であるプロ
ピレン-エチレン共重合体に、マレイン酸または
その無水物を0.5ないし15重量%グラフト共重
合してなり、その $[\eta]$ が0.3以上の変性重合体
を有機溶媒1mlに対し10ないし100kg溶解してな
ることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処理
剤。

2 有機溶媒がその一部または全部をマレイン酸
またはその無水物で変性されてなる有機溶媒であ
ることを特徴とする特許請求の範囲1記載の表面
処理剤。

3 プロピレン-エチレン共重合体のX線回折に
よる結晶化度が5ないし18%であることを特徴と
する特許請求の範囲1記載の表面処理剤。

4 プロピレン含量が55ないし75モル%であり、
X線回折による結晶化度が2ないし20%であるプ

2

ロピレン-エチレン共重合体を有機溶媒に溶解
し、マレイン酸またはその無水物をラジカル発生
剤の存在下にグラフト共重合した後、有機溶媒
で希釈してまたは希釈せずに、変性重合体の濃度
を有機溶媒1mlに対して10ないし100kgに調製し
てなることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処
理剤の製法。

5 有機溶媒として芳香族系炭化水素を用いるこ
とを特徴とする特許請求の範囲4記載の製法。

6 有機溶媒としてトルエンを用いることを特徴
とする特許請求の範囲4記載の製法。

7 プロピレン-エチレン共重合体の $[\eta]$ が、
0.3ないし20であることを特徴とする特許請求の
範囲4記載の製法。

8 変性重合体のマレイン酸またはその無水物の
含有量が0.5ないし15重量%であることを特徴と
する特許請求の範囲4記載の製法。

9 プロピレン含量が55ないし75モル%であり、

3

X線回折による結晶化度が2ないし20%であるプロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸またはその無水物、およびラジカル発生剤を供給し、熔融状態でグラフト共重合せしめた変性重合体を有機溶媒1 mlに対し10ないし100kg溶解してなることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処理剤の製法。

10 プロピレン-エチレン共重合体の $[\eta]$ が、0.3ないし20であることを特徴とする特許請求の範囲9記載の製法。

11 変性重合体のマレイン酸またはその無水物の含有量が0.5ないし15重量%であることを特徴とする特許請求の範囲9記載の製法。

発明の詳細な説明

本発明はポリプロピレン等のポリオレフィンからなる成形品や、ポリプロピレンと合成ゴム等からなる自動車用バンパー等の成形品に下塗りして、その表面への塗料等の付着性を改善するに適した表面処理剤に関するものであり、かつ本発明は該処理剤の好適な製法に関する。

ポリプロピレン等のポリオレフィン成形品の表面に、塗料や他の樹脂、成形品等を形成して、その付加価値を高めることが行われているが、ポリオレフィンからなる成形品は極性が小さく一般塗料との付着性が悪いので、予めクロム酸処理、火炎処理、溶剤処理などによつてポリオレフィン成形品の表面の付着性を改良することが知られている。

しかしこれらの方法では複雑な処理によつて手数がかかったり、腐蝕性の薬品を使用するので危険を伴い、また安定した付着性を付与するためには、厳しい工程管理を必要とするため現在では、ほとんどかえりみられない技術となつている。

また特開昭48-20824号では、ポリプロピレン重合体に、シス型二重結合を環内にもつ脂環式カルボン酸またはその無水物をラジカル発生剤の存在下で化学的に結合させて変性重合体とした後、成形する方法、あるいはポリプロピレン重合体を成形し、その成形品表面に上記脂環式カルボン酸またはその無水物を化学的に結合させる方法が開示されている。しかし前者の方法では、成形品表面の改質のために成形品全体のポリプロピレン重合体に上記カルボン酸等を結合して変性する必要があり、経済的に不利である。また後者の方法で

4

は、処理工程が複雑で、長時間を要するため実用には向かない。

これに対し、成形品表面を下塗り等で処理する方法は、簡便な操作で付着性が付与され、所要時間も短いので、塗装工程と連続した一連のラインにのせることができる等の利点がある。

そしてこのような不塗りに用いられる処理剤についてもいくつかの提案がされている。例えば特公昭44-958号には、特定の割合のマレイン酸またはその無水物で変性した無定形ポリプロピレン重合物を溶剤に溶かした処理液が開示されている。ここで無定形ポリプロピレン重合物とは、場合によつてはアタクチックポリプロピレンと呼ばれる重合物および共重合物中に少なくとも約20モル%プロピレンユニットを含有し、少なくとも一種の共重合モノマーとプロピレンの共重合物からなる無定形の重合物である。また類似の処理剤として特公昭49-10890号があり、無定形ポリオレフィンにシス型非共役二重結合を環内に有する脂環式カルボン酸もしくは α ・ β -不飽和カルボン酸または該カルボン酸の無水物を化学的に結合せしめて得られる変性ポリオレフィンを含有する表面処理剤が開示されている。この無定形ポリオレフィンも、非結晶性の重合体である。

なるほどこれらの処理剤を使用すると、成形品と塗料の間の付着性は改良されるが、その後時間が経過するにつれて付着性能は低下する。またこれらの処理剤を塗布した後の成形品表面はべとつき、厚みむらなどができやすく、塗料を塗布した後の塗膜の平滑性も好ましくない。

一方本出願人は既に特開昭48-20844号でゴムまたは極性基を有する付加重合樹脂のハロゲン化炭化水素溶液を表面処理剤とし、該溶液にポリオレフィン成形品を浸漬する方法を提案している。

この方法はポリエチレン、ポリプロピレン等の成形品に実施されており、塗料付着性の優れた成形品として雑貨品、容器、自動車部品、繊維、不織布などに用いられている。

しかし近年の自動車用途の成形品においては、塗料付着性の性能に対する要望も高まり、塗膜が揮発油等によつて容易に剝離せず（耐揮発油性）また激しい温度変化に対しても剝離しない（サーマルショック性）ことが要求されているが、従来の処理剤では必ずしも十分とはいえない場合があ

5

6

つた。

とくに工程の簡略化のために表面処理液は噴霧器で塗布できるものが望ましいが、従来の処理剤の中には、付着性を十分得るために変性重合体濃度を高める必要があり、処理剤の粘度が高くなつて噴霧器の使用が困難となる場合があつた。

本発明はこれらの問題を解決することを目的とし噴霧器での塗布に適した表面処理剤について検討した結果到来したものであり、処理剤塗布後のべとつき、厚みむらがなく、耐揮発油性、サーマルショック性に優れた性能を示す表面処理剤に関する。

すなわち、本発明はプロピレン含量が55ないし75モル%であり、X線回折による結晶化度が2ないし20%であるプロピレン-エチレン共重合体に、マレイン酸またはその無水物を0.5ないし10重量%グラフト共重合してなり、その $[\eta]$ が0.3以上の変性重合体を有機溶媒1 mlに対して10ないし100kg溶解してなることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処理剤に関する。

また本発明は表面処理剤の製法に関するものであり、プロピレン含量が55ないし75モル%でありX線回折による結晶化度が2ないし20%であるプロピレン-エチレン共重合体を有機溶媒に溶解し、マレイン酸またはその無水物をラジカル発生剤の存在下にグラフト共重合した後、有機溶媒で希釈してまたは希釈せずに、変性重合体の濃度を有機溶媒1 mlに対して10ないし100kgに調整してなることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処理剤の製法に関するものであり、またプロピレン含量が55ないし75モル%であり、X線回折による結晶化度が2ないし20%であるプロピレン-エチレン共重合体にマレイン酸またはその無水物、およびラジカル発生剤を供給し、熔融状態でグラフト共重合せしめた変性重合体を有機溶媒1 mlに対して、10ないし100kg溶解してなることを特徴とする噴霧塗布に好適な表面処理剤の製法に関する。

変性重合体の原料となるプロピレン-エチレン共重合体は、プロピレンとエチレンのランダム共重合体が好ましく、プロピレン含量は55ないし75モル%、とくに好ましくは60ないし70モル%の範囲であり、その分子量は $[\eta]$ (135°Cデカリン中)で0.3ないし20とくに約0.3ないし10が好適範囲である。

この範囲の共重合体の結晶化度は、X線による測定で約2ないし20%とくに好ましくは約5ないし18%の範囲となる。

プロピレン含有量が55モル%未満では得られる処理液の耐揮発油性が劣る。また75モル%を越えると、変性重合体の有機溶媒への溶解性が低下し、得られる処理液の付着性も低下する。

本発明の表面処理剤を製造する方法としては、前記したように、該共重合体を有機溶媒に溶解し、マレイン酸またはその無水物及びラジカル発生剤を添加して攪拌加熱する溶液法によつて変性された重合体を利用する方法、例えばグラフト反応液をそのまま、又は溶媒で希釈する方法、変性重合体を一旦単離し溶媒に溶解する方法等の他、各成分を押出機に供給してグラフト共重合を行い、得られた変性共重合体を有機溶媒に溶解する熔融法を採用することが好ましい。また前者の溶液法で反応液を有機溶媒で希釈する方法によればとくに均質の変性重合体を得ることができ、また簡便な操作で表面処理剤を調製することができる。

またこの場合、未変性共重合体溶液へのマレイン酸またはその無水物及びラジカル発生剤の添加は、逐次添加が好ましく、共重合体の析出やゲル化を防ぎ、共重合体に対して均質にマレイン酸またはその無水物をグラフト共重合することができる。

グラフト共重合の好適条件を以下に記す。有機溶媒1 mlに対して、プロピレン-エチレン共重合体を10ないし500kgとくに好ましくは100ないし400kg溶解してなる共重合体溶液に、マレイン酸またはその無水物を1ないし100ミリモル/min/kg-共重合体、とくに好ましくは2ないし20ミリモル/min/kg-共重合体の割合で逐次添加する。またラジカル開始剤も同時に逐次添加が好ましく、添加速度は約 5×10^{-5} ないし50ミリモル/min/kg-共重合体とくに約 10^{-2} ないし5ミリモル/min/kg-共重合体が好ましく、ラジカル開始剤のマレイン酸またはその無水物に対するモル比は約1/100ないし3/5とくに約1/20ないし1/2とすることが好ましい。

グラフト反応は共重合体溶液を加熱し、強攪拌下に行うことが好ましい。反応温度は共重合体の融点以上100°Cとくに約120ないし160°Cの範囲が

7

好適であり、反応時間は2ないし10時間が通常である。反応操作は回分式、連続式いずれでもよいが、グラフトを均一に行うためには回分式が好ましい。

以上の方法によると、マレイン酸のホモポリマーの生成が極度に抑制され、反応終了時に残留する未反応モノマーや、ラジカル開始剤及びその分解生成物の割合も僅少に抑えることができる。

また得られるグラフト変性共重合体中のマレイン酸またはその無水物の割合は0.5ないし15重量%とくに好ましくは3ないし10重量%の範囲である。

0.5重量%未満では塗料付着性が不十分であり、耐揮発油性にも劣る。また15重量%を越すとグラフト変性共重合体の $[\eta]$ が小さくなり、凝集力が低下し、塗膜の耐水性も悪くなる。

このグラフト変性共重合体の結晶化度は、未変性共重合体の結晶化度よりはわずかに小さくなるが、大差はなく、ほとんど変化しない範囲である。

本発明の表面処理剤は、上記方法で得られるグラフト変性共重合体の溶液をそのままあるいはさらに有機溶媒で希釈して、溶液中の変性共重合体の濃度を10ないし100kg/ m^3 溶媒、とくに20ないし60kg/ m^3 溶媒の範囲に調製して得られる。

濃度が10kg/ m^3 溶媒未満では噴霧塗布した面の塗りムラができ、塗料付着性のばらつきが大きい。また100kg/ m^3 溶媒を越えると、形成されるプライマー層が厚くなり、べたついて厚みムラが出やすく、塗装後の平滑性が悪くなる。

グラフト反応に用いられるラジカル発生剤は、共重合体とマレイン酸またはその無水物との反応を促進するものであればいずれでもよいが、とくに有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2・5-ジメチル-2・5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3、1・4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイル 40 tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2・5-ジメチル-2・5-ジ(tert-ブチルペルオキシド)ヘキシン-3、2・5-ジメチル-2・5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサ

8

ン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルピバレートおよびtert-ブチルペルジエチルセテートがあり、その他アゾ化合物、例えばアビス-イソブチルニトリル、ジメチルアゾイソチレートがある。これらのうちではジクミルペオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2・5-ジメチル-2・5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2・5-ジメチル-2・5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1・4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが 15 ましい。

特に有機溶媒中で該共重合体の変性を行い、得られた反応溶液を同種あるいは他の有機溶媒で希釈して、または希釈せずに変性重合体の濃度を有機溶媒1 m^3 に対して10ないし100kgに調整して噴霧塗布液として用いる場合においては、ラジカル発生剤として、例えばジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシオクテート等、該ラジカル発生剤の分解生成物が比較的低温の物質であるようなものを使用することが好ましい。

なぜならば、このようなラジカル発生剤を用いると、表面処理液を噴霧塗布した後、有機溶剤除去するための乾燥工程において、該ラジカル発生剤の分解物も揮発除去できるため、塗料との付着性が一段と優れたものになるからである。

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族系炭化水素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、クロルベンゼンなどの塩素化炭化水素があり、中でも芳香族系炭化水素が好ましく、アルキル置換芳香族炭化水素が特に好ましい。

本発明の表面処理剤が適用されるポリオレフィン成形品は各種溶融成形法で成形可能であり、原料も種々のポリオレフィンをを用いることができる。具体的には高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-ブテン-1、ポリスチレン

9

どがあり、また共重合体としてエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等が例示され、これらの混合物も用いることができる。

これらのポリオレフィンに、タルク、亜鉛華、5 グラスファイバー、チタン白、硫酸マグネシウム等の無機充填剤、顔料等が配合されている場合には塗料の付着性がとくに良い。

ポリオレフィンは安定剤、紫外線吸収剤、塩酸吸収剤などの配合剤を含んでも差しつかえない。好ましく使用される安定剤は、2・6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、テトラキス〔メチレン(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)〕メタン、メタオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3・5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2・2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4・4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4・4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2・2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1・3・5-トリメチル-2・4・6-トリス(3・5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1・3・5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどのフェノール系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどのイオウ系安定剤、トリデシルホスファイト、トリノニルフェニルホスファイトなどのリン系安定剤などである。好ましく使用される紫外線吸収剤は、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3・3-ジフェニルアクリレート、パラオクチルフェニルサリチレートなどである。また好ましく使用される塩酸吸収剤はステアリン酸カルシウムなどである。

本発明の表面処理剤は、ポリオレフィン成形品への噴霧塗布に好適である。すなわち、スプレーガンで処理液を成形品表面に吹付けられる。処理液の温度は常温で十分その性能を発揮することができる。処理後、成形物は自然乾燥、加熱強制乾燥などの方法によって乾燥される。

本発明の表面処理方法によつて表面を処理した

10

ポリオレフィン成形品は、静電塗装、吹付塗装、はけ塗りなどの方法で、塗料が塗布される。これらの塗料は下塗りした後、上塗りする方法で塗布してもよい。使用される塗料には特に限定されないが、とくに塗料付着性の高い塗膜を必要とする場合には、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキッド樹脂、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン塗料を用いることが好ましい。

これらの塗料が塗布されたポリオレフィン成形品は、ニクロム線、赤外線、高周波加熱などの通常の方法で、塗膜を硬化させるが、硬化条件はポリオレフィン成形品の材質、形状、塗料の性状などによつて決められる。

本発明の表面処理方法によつて得られるポリオレフィン成形品の塗膜は平滑性が優れ、とくに塗膜の耐久付着性が改良されている。

これらの効果は、表面処理剤を噴霧塗布した場合であつても発揮させるものであり、その性能の優秀性は以下の実施例で明らかとなるであろう。

実施例 1

プロピレン-エチレン共重合体として、プロピレン含量67モル%、デカリン135℃に於ける固有粘度2.05、X線回折による結晶化度が12%である共重合体3kgを10ℓのトルエンに加え、系内の窒素置換を1時間行つた。系の温度を145℃に上げ、該共重合体をトルエンに完全に溶解したのち、系の攪拌を行いながら、無水マレイン酸382g、ジ-tert-ブチルパーオキシド175gを別々の供給口から4時間かけて、系に供給し、更に後反応として145℃で2時間攪拌を続けた後、系を室温まで冷却した。

冷却後反応液の一部を採取し、大量のアセトン中に投入することにより、クラム状の変性された共重合体を沈殿させた。得られた沈殿物を浮取り、アセトンで繰返し洗洗したのち、常温で2昼夜真空乾燥することにより精製された無水マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体を得た。

該変性共重合体に含まれる無水マレイン酸単位の含量は5.3wt%であり、結晶化度は6.5%であつた。

実施例 2

実施例1で得られた反応液1ℓに対し、9ℓのトルエンを加え、系を窒素置換したのち100℃に

加温し、1時間攪拌することにより、噴霧塗布に好適な表面処理液を得た。

実施例 3

実施例1で得られた精製変性共重合体30gをトルエン1ℓに加え、系の窒素置換を行った後、100℃に昇温し、該変性共重合体を均一に溶解混合することにより、噴霧塗布に好適な表面処理液を得た。

実施例 4 および 5

プロピレン-エチレン共重合体として、プロピレン含量が60モル%で $[\eta]$ が3.0、結晶化度が8%であるような共重合体のペレットを用い、該共重合体1kgに対し、無水マレイン酸400g、ラジカル開始剤として2・5-ジメチル-2・5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシシン-3 200gを混合後、200℃に設定した25mmφ押出機のホッパーに供給した。該押出機に装置したスクリーンはL/D25のダルメージ型で60rpmで運転した。

押出機ダイより吐出したストランドは氷水で冷却後、造粒機に供給し、ペレットとした。

得られた粗反応ペレットを、一旦キシレンに加え、昇温して溶解したあと、再び室温まで冷却し、更に大量のアセトンを加えることにより、クラム状のポリマー沈殿物を得た。該沈殿物は大量のアセトンで繰返し洗浄したのち、室温で2昼夜真空乾燥した。得られた精製変性共重合体中の無水マレイン酸単位の含量は3.5wt%であつた。

該変性共重合体は実施例3と同様にしてトルエン溶液とし、表面処理液とした。

実施例 6～16 および 比較例 1～6

ポリプロピレン(三井石油化学ポリプロ® SJ310)を用いて、射出成形によつてシート(50mm×50mm×1mm)を得た。

この各シートに実施例2あるいは同様の方法によつて得られた表面処理剤を室温で空気噴霧法により吹付塗布し、室温下に約5分間放置乾燥した。

その後、各シートにアクリル樹脂系塗料あるいはウレタン系塗料をシンナーで約1:1に希釈した塗料を同様に吹付塗布し、エアーオーブンに入れて80℃で30分間焼付乾燥した。

得られた各シートを室温で24時間放置後、下記の各試験を行った。ただし剥離試験は、シートの

塗装面にナイフで1mm間隔のスジを縦横に入れ、基板目100個を作り、この上に接着テープ(ニチバンセロテープ)を張り、接着テープを剥離したときに残った基板目の数で付着性を評価して行った。

〔初期密着性〕

各シートをそのまま剥離試験した。

〔耐水性〕

各シートを40℃の湯水中に240時間浸漬後、剥離試験を行った。

〔耐揮発油性〕

各シートを25℃の石油ベンジン中に24時間浸漬後、剥離試験を行った。

〔サマルシヨック性〕

各シートに下記の温度履歴を連続3サイクル行つた後、剥離試験を行った。

→30℃、1時間→室温、3分→沸水、1時間→室温、5分

結果を第1表ないし第3表に示す。

すなわち、第1表は表面処理剤の変性重合体濃度の影響を示したものであり、表面処理剤に使用したプロピレン-エチレン共重合体のプロピレン含量は70モル%であり、その結晶化度は15%である。また変性重合体の $[\eta]$ は0.76であり、その無水マレイン酸含有量は3.5重量%である。有機溶媒はトルエンであり、塗料はアクリル樹脂系(藤倉化成製レクラック55)である。

第 1 表

例	表面処理剤の濃度(kg/m ³ 溶媒)	剥離試験の評価			
		初期密着性	耐水性	耐揮発油性	サマルシヨック性
実施例6	100	100	100	100	100
〃 7	50	100	100	100	100
〃 8	20	100	100	100	100
〃 9	10	100	100	95	100
比較例1	5	100	95	30	90
〃 2	1	50	30	20	20

変性重合体の濃度が10kg/m³溶媒未満では、付着性が不十分である。また100kg/m³溶媒を越すと、高粘度となり、貯蔵安定性が劣り、また吹付塗布が困難である。

13

14

第2表は、表面処理剤に使用するプロピレン-エチレン共重合体の種類の影響を示したものである。

表面処理剤の他の条件は、ほぼ一定であり、変*

*性重合体の濃度は $30\text{kg}/\text{m}^3$ 溶媒、また無水マレイン酸の含量は約6重量%である。有機溶媒はトルエンであり、塗料はウレタン系塗料（大橋化学製ウタナールL）である。

第 2 表

例	プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン含量 (モル%)	剥離試験の評価			
		初期密着性	耐水性	耐揮発油性	サーマルショック性
比較例 3	20	0	—	—	—
実施例10	55	95	90	80	90
// 11	60	100	100	100	100
// 12	70	100	100	100	100
比較例 4	80	70	50	60	40

プロピレン-エチレン共重合体のプロピレン含量が55、60、70モル%の各場合のX線回折による結晶化度はそれぞれ6%、8%、15%であつた。

第3表は、変性重合体中の無水マレイン酸の含量の影響を示したものである。

使用したプロピレン-エチレン共重合体のプロピレン含量は60モル%である。また表面処理剤中

15 の変性重合体の濃度は約 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 溶媒である。有機溶媒はトルエンであり、塗料はアクリル樹脂系（藤倉化成製レクラック55）である。

実施例 18

実施例 4 および 5 の処理液を用い、実施例 6 と同様の方法で塗装を行い、各種試験を行つた。結果を第3表に示す。

第 3 表

例	無水マレイン酸の含量 (重量%)	変性重合体の (η)	剥離試験の評価			
			初期密着性	耐水性	耐揮発油性	サーマルショック性
比較例 5	0	2.13	0	—	—	—
実施例13	2.0	1.78	100	100	90	100
// 14	3.8	1.22	100	100	100	100
// 15	7.1	0.51	100	100	100	100
// 16	9.8	0.44	100	98	95	100
// 17	14.0	0.33	98	90	80	90
// 18	—	—	100	100	100	100
比較例 6	15.7	0.27	50	30	0	30